

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039812

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl.

H01B 1/22

C09D 5/24

H01B 1/16

H05K 1/09

(21)Application number : 02-144676

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU INTERNATL KK

(22)Date of filing : 02.06.1990

(72)Inventor : NAITO KAZUMASA
HATTORI HIROSHI

(54) CONDUCTOR COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain excellent soldering wettability even when a matrix is formed on a multi-layer glaze and to restrict deterioration of adhesive strength after thermal aging by including glass frit, a bismuth compound and a ruthenium compound as an additive into an inorganic binder.

CONSTITUTION: An inorganic binder includes glass frit, a bismuth compound, and a ruthenium compound, and if necessary, copper oxide, nickel oxide and manganese dioxide. As the bismuth compound, bismuth oxide powder is generally used, and an organic bismuth compound incorporating liquid metallic soap such as octyl oxide bismuth may be used. As the ruthenium compound, ruthenium oxide is generally used, and resinated ruthenium may be used. Therefore, excellent soldering wettability can be attained, and a minute matrix made of a metal component and an inorganic binder component is formed at an interface between a conductor and an aluminum substrate or multi-layer glaze.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2941002号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8 月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 6 月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

A

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 5/24

H 0 1 B 1/16

H 0 1 B 1/16

Z

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

A

3/38

3/38

Z

請求項の数 7 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-144676

(22) 出願日 平成2年(1990) 6 月2日

(65) 公開番号 特開平4-39812

(43) 公開日 平成4年(1992) 2 月10日

審査請求日 平成9年(1997) 5 月23日

(73) 特許権者 999999999

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 内藤 和正

神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21

田中マッセイ株式会社厚木工場内

(72) 発明者 服部 宏

神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21

田中マッセイ株式会社厚木工場内

審査官 小川 進

(56) 参考文献 特開 昭54-42691 (J P, A)

特開 昭63-308803 (J P, A)

特開 昭61-24101 (J P, A)

特開 平2-109314 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも銀を含む金属粉と、無機結合剤粉末とがビヒクル中に分散されて成る導体組成物において、前記無機結合剤がガラスフリット、ビスマス化合物及び添加物としてルテニウム化合物を含み、前記ガラスフリットが重量%でSiO₂ 40~60、Al₂O₃ 10~20、B₂O₃ 3~10、MgO 0.05~5、CaO 15~30の組成を有していることを特徴とする導体組成物。

【請求項2】 添加物として酸化銅、酸化ニッケル及び二酸化マンガンの少なくとも1つを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導体組成物。

【請求項3】 金属粉が銀粉のみから成る特許請求の範囲第1項又は、第2項に記載の導体組成物。

【請求項4】 金属粉が銀粉の他に、パラジウム粉及び／又は白金粉を含んでいる特許請求の範囲第1項又は、第

2項に記載の導体組成物。

【請求項5】 ガラスフリットの導体組成物中の含有率が0.1~12重量%である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の導体組成物。

【請求項6】 ルテニウム化合物の導体組成物中の含有量が酸化ルテニウムに換算して0.05~3重量%である特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の導体組成物。

【請求項7】 酸化銅、酸化ニッケル及び二酸化マンガンの少なくとも1種を含み、導体組成物中の含有量が総量で0.05~3重量%である特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の導体組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、絶縁基板上に印刷し焼成して該基板上に電

気回路を形成するための導体組成物に関する。特に、アルミナ基板上及び多層グレーズ上のいずれにおいても適用可能な導体組成物に関する。

(従来技術とその問題点)

従来の厚膜配線板においては、絶縁基板として96%アルミナ基板が一般的に使用されているが、近年厚膜配線板の小型化、高密度化の要請が高まり、該要請に応えるために絶縁グレーズペーストを用いて多層化し、その多層グレーズ上に導体ペーストで配線して厚膜回路を形成することがしばしば行なわれる様になった。一方、厚膜導体ペーストの種々の特性のうち、ハンダ濡れ性を十分満足した上で熱エージング後の導体と絶縁基板との密着強度劣下を極力抑える要望は多く、その改善の試みはこれまでアルミナ基板上に関する限り数多く成されてきた。しかしながら、昨今、前述した様にアルミナ基板上のみならず多層グレーズ上の導体においても良好なハンダ濡れ性と強密着性が要求される様になって来たが、市販の導体ペーストを使用すると多層グレーズ上では該導体表面にガラス皮膜が形成される結果、ハンダ濡れ性を著しく阻害すると同時に熱エージング後の密着強度が十分に得られなかった。

(発明の目的)

本発明は、アルミナ基板上のみならず、多層グレーズ上に形成されても良好なハンダ濡れ性を示し、熱エージング後の密着強度劣下が極めて少ない導体組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、少なくとも銀を含む金属粉と、無機結合剤粉末とがビヒクル中に分散されてなる導体組成物において、前記無機結合剤がガラスフリット、ビスマス化合物及びルテニウム化合物を含み、必要に応じて酸化銅、酸化ニッケル及び二酸化マンガンを含むことを特徴とする導体組成物であり、ガラスフリットとして後に述べる特定組成のものを使用することを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明における導体組成物の金属粉は、微細に分割された銀粉を必須成分として含み、該金属粉は銀粉の他にパラジウム粉や白金粉を含有していてもよい。これらの金属成分の組成は、通常銀100~40重量%、パラジウム0~35重量%、白金0~35重量%である。又使用される銀の平均粒径は0.5~7 μ でその表面積は0.5~3m²/g、パラジウムの平均粒径は0.1~1 μ でその表面積は5~20m²/g、白金の平均粒径は0.1~1 μ でその表面積は10~40m²/gが好ましい。

該金属粉とともに本発明に係わる導体組成物を構成する無機結合剤の粉末は、ガラスフリットとビスマス化合物から成り、該ガラスフリットが特定の組成であること。また同時に必須の添加物としてルテニウム化合物を導体組成物中に含有することが本発明の最大の特徴である。更には必要に応じて酸化銅、酸化ニッケル及び二酸

化マンガンを添加物として含んでもよい。前記無機結合剤及び添加物の使用量は用途に応じて適宜選定することができるが、通常該金属粉に対して1~30重量%程度とし、該金属粉、無機結合剤及び添加物を分散させるビヒクルは導体組成物全体に対して10~30%程度とする。

本発明で使用するガラスフリットは、750~900℃に軟化点がある非晶質ガラスで、その組成が重量%でSiO₂ 40~60、Al₂O₃ 10~20、B₂O₃ 3~10、MgO 0.05~5、CaO 15~30であり、更に好ましくは重量%でSiO₂ 50~60、Al₂O₃ 12~15、B₂O₃ 5~8、MgO 1~3、CaO 18~25のもので800~580℃の軟化点を有するものである。またガラスフリットの導体組成物中の含有量は0.1~12重量%とすれば良く、更に好ましくは3~8%であるが、金属粉の配合割合や多層グレースの質によってその最適量が変化する故、適宜選択する必要がある。

又ビスマス化合物としては、酸化ビスマス粉末が一般的であるが、オクチル酸ビスマス等の液状金属石鹸を含む有機ビスマス化合物でも、本発明の目的を達成することが可能である。また導体組成物中の含有量は酸化ビスマスとして通常5~15重量%とすればよい。

本発明で用いられるルテニウム化合物としては酸化ルテニウムが一般的であるが、ルテニウムレジネートでも、本発明の目的を達成することができる。

本発明で使用する酸化ルテニウムは平均粒径0.1 μ 以下、表面積50~200m²/gを有する微粉末が最適であり、また導体組成物中の含有量は酸化ルテニウムに換算して0.05~3重量%、更に好ましくは0.1~1重量%とすればよい。

また必要に応じては本発明で使用する酸化銅、酸化ニッケル及び二酸化マンガンは平均粒径0.1~3 μ の粉末で導体組成物中の含有量は総量で0~3重量%である。

このような構成から成る本発明の導体組成物をアルミナセラミック基板上、ないし多層グレーズ上へ印刷し、乾燥の後、800~900℃で約5~30分焼成して導体組成物が被覆された回路基板が作製される。なお該焼成は複数回繰り返してもよい。

このように作製された本発明の導体組成物が被覆された回路基板では、十分満足できるハンダ濡れ性と強密着性を有している。その理由は必ずしも明らかではないが、前記導体組成物中の無機結合剤を構成するガラスフリット、ビスマス化合物及びルテニウム化合物の3種類の成分が焼成の段階で前記金属粉の焼結と相俟って相互に反応する結果、導体表面の無機結合剤は無理なく導体膜中に拡散してゆき、アルミナ基板ないし多層グレーズ界面に金属成分と無機結合剤成分の緻密なマトリックスが形成される結果、優れたハンダ濡れ性と強密着性を同時に満足すると推定される。また従来の導体組成物との大きな相異点としてアルミナ基板上のみならず多層グレーズ上でもハンダ濡れ性と密着強度を満足させる理由と

しては、本発明に用いられたガラスフリットが極めて軟化点が高いことで金属粉の焼結を総体的に大きく抑制し、同時に添加されているルテニウム化合物が微細部分にわたって一段と効果的にさせているものと考えられる。その結果アルミナ基板上に比べ、一般的に金属粉の焼結が著しく進行する多層レーズ上においても、その焼結は抑制され、アルミナ基板上に形成される導体膜と類似の膜質を持つ導体膜が形成されるためと推定される。また酸化銅、酸化ニッケル及び二酸化マンガンを必要に応じて組合せ配合させることが出来、多層のグレーズの質が変化した際にも良好なハンダ濡れ性と密着強度を得ることが可能となる。

以下実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

(実施例)

微細に分割された金属粉、無機結合剤及び添加物をタ

ーピネオールにエチルセルロース樹脂を溶解したビヒクル中に混練分散し導体組成物を作製した。その配合比は下記表に示す通りであり、96%アルミナセラミック基板及び多層グレーズ上双方に印刷し、コンベア炉中850°Cにおける10分間の焼成を2回繰返し、膜厚10~14 μ の電気回路を形成した。ここで、多層グレーズの材質としては、アルミノホウケイ酸鉛系ガラスに酸化物フィラーを加えたタイプのものを用いた。また、スクリーンとしては200メッシュ、総厚90 μ のものを使用した。このようにして形成された電気回路をロジンフラックス中に浸漬し、銀を含む鉛-錫共晶ハンダに220°C 5秒間浸漬し5 \times 5mmパッドでのハンダ濡れ性を目視した。一方2 \times 2mmパッドに直径0.6mmのハンダめっき銅線をハンダゴテでハンダ付けした後、150°Cのオープン中に投入した。300時間放置後取り出し、ピールテストにより密着強度を測定し下表の結果を得た。

	成分組成 (重量%)								ハンダ濡れ性*1		150℃300時間後の 密着強度 (Kg)	
	Ag	Pd	Pt	ガラス フリット	ビスマス 化合物	酸化ルテニウム	その他の 酸化物	ビヒクル	アルミナ 基板上	多層 グレース上	アルミナ 基板上	多層 グレース上
実施例1	75	—	—	A1.5	4.0	0.3	—	19.2	◎	◎	2.2	1.8
2	72	—	1	A2.3	5.5	0.5	—	18.7	○	○	3.2	2.0
3	64	—	8	A4.8	8.5	1.0	—	13.7	◎	◎	2.8	2.0
4	69	3	—	A3.5	7.2	0.6	—	16.7	○	○	2.8	2.2
5	69	3	—	A3.4	7.0	0.6	Ni 0.2 Mn 0.4	16.4	○	◎	3.3	2.5
6	59	11	—	A4.3	8.7	0.7	—	16.3	◎	◎	3.2	2.6
7	59	11	—	A4.3	8.7	0.2 *2	—	16.8	◎	◎	3.0	2.5
8	59	11	—	A4.0	8.8	0.7	Cu 0.9	13.6	◎	◎	3.1	3.0
9	59	11	—	A5.2	9.8	1.3	—	13.7	○	◎	3.4	3.0
10	47	21	—	A7.3	10.2	1.0	—	13.5	○	◎	3.5	2.8
11	56	14	2	A4.5	8.8	0.5	—	14.2	○	○	2.8	2.3
比較例1	72	—	1	B2.1	4.3	0.5	—	20.1	◎	○	1.3	0.3
2	72	—	1	C2.0	4.8	0.3	—	19.9	×	×	1.5	0.4
3	69	3	—	B3.3	7.0	0.6	—	17.1	○	×	1.8	0.3
4	59	11	—	B4.3	8.5	0.7	—	16.5	○	△	1.5	0.4
5	59	11	—	C3.8	7.3	0.4	—	18.5	△	×	2.2	0.8
6	59	11	—	D4.0	8.8	0.5	—	16.7	◎	◎	1.0	0.2

*1 ハンダ濡れ面積 ◎95%以上 ○90%以上 △85%以上 ×85%未満
 *2 ルテニウムレジネート使用

ガラスフリットに関し、Aは本願で請求のガラス組成であり、Bは軟化点450℃の $B_2O_3-ZnO-PbO$ 系ガラス、Cは軟化点780℃の $SiO_2-Al_2O_3-PbO$ 系ガラス、Dは軟化点550℃の $SiO_2-B_2O_3-PbO$ 系ガラスである。

上表から明らかな通り、ハンダ濡れ性において本発明

による導体組成物は、比較例にある導体組成物にくらべアルミナ基板上のみならず多層グレース上においても極めて安定しており金属粉の任意の配合割合で、いずれも99%以上の良好な特性を示している。一方熱エージング後の密着強度においても本発明による導体組成物はアル

ミナ基板上及び多層グレーズ上で極めて優れた値を示している。

(発明の効果)

以上の説明により本発明の導体組成物はアルミナ基板上のみならず多層グレーズ上で焼成されても導体表面の無機結合剤が金属粉の焼結によってさえぎられることなく導体膜中に拡散して行き、優れたハンダ濡れ性を示

す。その結果導体とアルミナ基板ないし多層グレーズとの界面に、金属成分と無機結合剤成分の緻密なマトリックスが形成されることを可能にし、極めて優れた密着強度を示している。多層グレーズを併用したアルミナ回路基板においては、優れたハンダ濡れ性と密着強度を有する本発明の導体組成物が、極めて有用かつ画期的と言える。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)

H01B	1/22
H01B	1/16
H05K	1/09
H05K	3/38
C09D	5/24